



TITLE:

カクレミノ *Dendropanax trifidus*  
MAKINOのトリテルペノイド成分に  
関する研究 特にDendropanoxideの  
立体構造について (Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

縣, 功

---

CITATION:

縣, 功. カクレミノ *Dendropanax trifidus* MAKINOのトリテルペノイド成分に関する研究 特にDendropanoxideの立体構造について. 京都大学, 1961, 薬学博士

ISSUE DATE:

1961-09-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210804>

RIGHT:

氏 名	縣 あがた	功 いさお
学 位 の 種 類	薬 学 博 士	
学 位 記 番 号	薬 博 第 1 7 号	
学位授与の日付	昭 和 36 年 9 月 26 日	
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当	
研 究 科 ・ 専 攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻	
学 位 論 文 題 目	カクレミノ <i>Dendropanax trifidus</i> MAKINO のトリテルペノイド 成分に関する研究 特に <i>Dendropanoxide</i> の立体構造について	
論文調査委員	(主 査) 教 授 木 村 康 一 教 授 富 田 真 雄 教 授 上 尾 庄 次 郎	

### 論 文 内 容 の 要 旨

カクレミノ *Dendropanax trifidus* MAKINO (ウコギ科 Araliaceae) の葉から新 5 環トリテルペノイド *dendropanoxide* を単離し、その構造ならびに立体配列を研究した。この新化合物は 3 位にエーテル結合を持ち、その結合は天然トリテルペノイドではじめて発見されたものである、その立体構造は  $3\beta$  (a) :  $5\beta$  (a)-epoxy- $5\beta$  (a)-alnusane (I) ( $3\beta$  (a) :  $5\beta$  (a)-epoxy- $5\beta$  (a)-glutinine) であることをたしかめた。カクレミノ葉から、この他 *friedelin*, および *epifriedelinol* をもはじめて分離したが、これら 3 種のトリテルペノイドは 5 環トリテルペノイドとしてもっとも普通な *oleanane* 系, *ursane*系, *lupane* 系などとは異なった *conformation* をもち相互に生合成的な関連をもっているとみなされる。

〔I〕 *Dendropanoxide*, *friedelin* および *epifriedelinol* の抽出ならびに単離。乾燥葉のベンゼンエキスをエタノールで熱時、可溶部と不溶部とに分け、可溶部から冷時析出する *wax* を除き、活性炭による脱色をくり返したのち、エタノールを完全に留去し、冷時石油エーテルで可溶部と不溶部とに分けた。

1) *Friedelin*, *epifriedelinol* の単離ならびに確認。

石油エーテル不溶部をベンゼンでアルミナカラムを通し、*friedelin*, *epifriedelinol* を分離した。*friedelin*  $C_{30}H_{50}O$ , m.p.  $262^{\circ}\sim 264^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{10} : -26^{\circ}$ , を *oxime*,  $\Delta^2$ -*enol benzoate* として確認, *epifriedelinol*  $C_{30}H_{52}O$ , m.p.  $279^{\circ}\sim 281^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{10} : +30^{\circ}$ , を *acetate*, *benzoate* に導いた。またこれらは標品と混融して融点の降下を示さなかった。

2) *Dendropanoxide* の単離。

石油エーテル可溶部をエタノールで再結晶をくり返して結晶をえ、さらに母液を石油ベンジンでアルミナカラムを通して、長針状結晶を得た。(収量 0.01%)。

〔II〕 *Dendropanoxide* の性質。

無色長針状晶, m.p.  $206^{\circ}\sim 207^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{28} : +68.4$  ( $c=1.05$ )  $C_{30}H_{50}O$ , *Liebermann-Burchardt* 反応はわずかに紅色, テトラニトロメタンによる呈色反応陰性, IR は水酸基, カルボニル基の吸収を認めず。ま

たピリジノー無水酢酸でアセチル化されないこの分子中の酸素はエーテル状に結合しているものと推定された。

〔Ⅲ〕 水素化アルミニウムリチウムおよび金属リチウムを用いる還元。

一般に 1:2 エポキシドは  $\text{LiAlH}_4$  で還元されて水酸基を生成するが, dendropanoxide (I) はエーテル溶液, ジオキサン溶液中で  $\text{LiAlH}_4$  により還元されなかった。またエチルアミン溶液中で金属 Li でも還元されなかったので dendropanoxide (I) 中のエーテル結合は 1:2 エポキシド型ではないと考えられる。

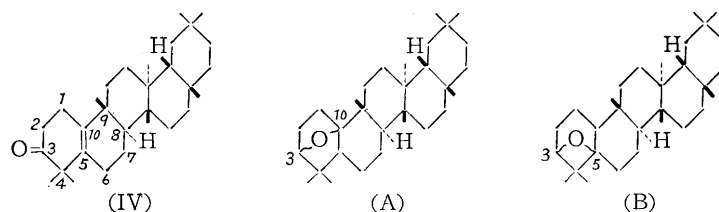
〔Ⅳ〕 酸による開裂。

Dendropanoxide は下記の各条件の反応で i), ii), iii) とともに m. p.  $240\sim 242^\circ$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$  (II) の結晶を生じ混融および IR から互に同一であることが確認された。

i) ジオキサン溶液中 0.6% 硫酸 ( $15^\circ\sim 20^\circ$ ) 収量 6%, ii) エタノール溶液中 2% 塩酸 ( $60^\circ\sim 70^\circ$ ) 収量 60%, iii) エタノール溶液中 0.02% 塩酸 ( $60^\circ\sim 70^\circ$ ) 収量 70% (II) の IR は水酸基に相当する吸収を持ち, テトラニトロメタンで黄色を呈した。また dendropanoxide を希塩酸含有氷酢酸中で加熱すると m. p.  $284^\circ\sim 287^\circ$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (III) を得, その IR はアセテートに相当する吸収を示す。

(II) をピリジノークロム酸コンプレックスで酸化して結晶 m. p.  $250^\circ$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$  (IV) を得た。(IV) の IR は飽和 6 員環ケトンの吸収を示す, (II), (III), (IV) の化合物のおおのの融点および旋光度は alnusenone (glutinone) の誘導体と全く一致した。(IV) は alnus-5(10)-en-3-one (glutin-5(10)-en-3-one), (II) は alnus-5(10)-en-3 $\beta$ -ol (glutin-5(10)-en-3 $\beta$ -ol), (III) はその acetate に相当する。また (II) と (IV) とは標品とそれぞれ混融により同定した。また (II), (III) 内の二重結合は dendropanoxide を希酸によって開裂するさいに新生したものと推定される。

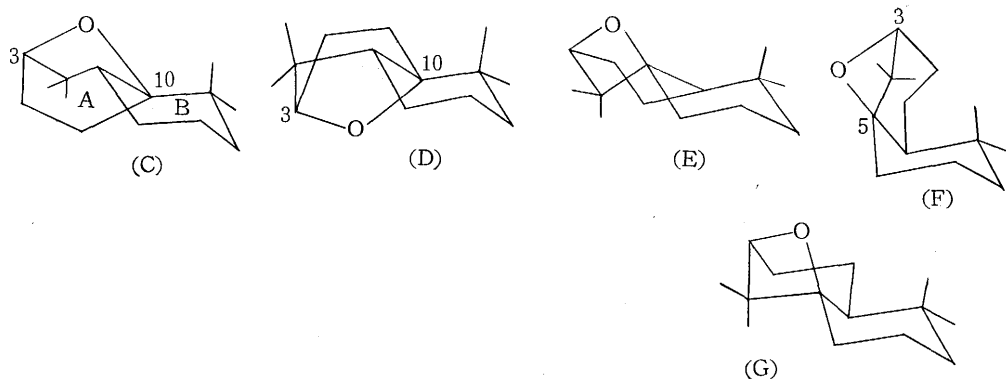
以上から dendropanoxide の骨格は alnusane 系 (glutinane 系) のものであり, またエーテル結合の一端は 3 位にあることが明らかとなった。エーテル結合の他端の位置は (II) が得られたことから 10 位と 5 位のいずれかであり, したがってこのエーテルの結合は (A), (B) のいずれかである。



Dendropanoxide (I) は, alnusenone (glutinone) と同じ conformation を持つ。したがって前記の平面構造 (A) および (B) について立体的に可能な結合は次の 5 種類考えられる。すなわち (A) については (C) および (D), (B) については (E), (F), (G) の三種が可能である。

〔Ⅴ〕 あえん末と酢酸による反応。

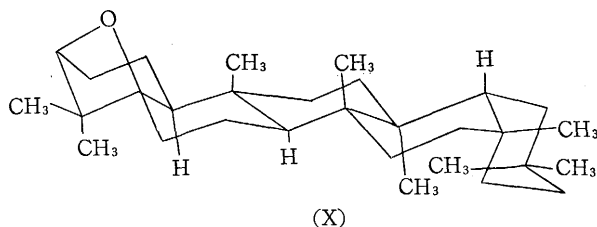
Dendropanoxide を酢酸中, Zn 末および酢酸ソーダを加え反応させると, 酸による開裂で生成したもの異なると m. p.  $213\sim 220^\circ$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$  (V) がえられた。テトラニトロメタンで呈色し, IR は水酸基の存在を



示した。アルコール (V) をピリジン-クロム酸 コМПレックスで酸化すると m.p. 245~249° の結晶 (VI) がえられた。(VI) は IR でカルボニルの吸収を示した。したがって (V) の水酸基は二級である。テトラニトロメタンで呈色し、かつ (VI) は alnusenone と同条件で (IV) に転位するから二重結合の存在が明らかであり、またアルコール (V) の水酸基の位置は 3 位にある。(V) は明りような融点を示さないにもかかわらず、その元素分析値は  $C_{30}H_{50}O$  に一致しているので二重結合の位置がことなる二種の異性体が混合しているものと予想される。(V) と (VI) はその融点、旋光度から (V) は alnus 5 (6)-en-3 $\beta$ -ol (glutin-5(6)-en-3 $\beta$ -ol) と (II), (VI) は alnusenone (glutinone) と (IV) の中間に値する。また (V) をアセチル化すると m.p. 238~258°,  $[\alpha]_D^{25} : +1.98$  (VII) の結晶がえられ、これをピリジンから再結晶して精製すると m.p. 283~286° となる。この結晶は (III) と混融して alnus-5(10)-en-3 $\beta$ -ol acetate (glutin-5(10)-en-3 $\beta$ -ol acetate) であることが確認された。また (V) をアルミナで繰返して精製すると m.p. 205~210° (VIII) を示す結晶がえられる。(VIII) をピリジンと無水酢酸でアセチル化してえた結晶 (IX) は m.p. 188~191° を示し、alnus-5(10)-en-3 $\beta$ -ol acetate (glutin-5(6)-en-3 $\beta$ -ol acetate) にひとしい。混合物 (V) がえられた理由は (I) のエーテルが開裂するとき脱離が二方向に向うためと考えられる。前述推定平面構造 (A) および (B) にあてはめて考えてみるとつぎのようである。(I) のエーテル結合が開裂するさいには二重結合は (A) では 10~1, 10~5 の 2 個所, (B) の場合には 5~10, 5~6 の 2 個所に生じるためである。このように Zn と酢酸の反応によって、それぞれ二重結合が 5~10, 5~6 に存在する (VII), および (IX) がえられた。したがって (I) のエーテル基は 3 と 5 で結合しているものと推定される。そこで dendropanoxide (I) は (B) の平面構造をもつものと考えられる。

〔VI〕 Dendropanoxide (I) の立体構造として酸による開裂の結果推定した五つの構造のうち (C), (D) は Zn と酢酸による反応から否定されるから (I) の立体構造として可能な構造は (E), (F), (G) のいずれかである。このうち (F) は開裂すると  $\alpha$ -配位の水酸基を生じるはずである。また (E) が開裂し脱離するときには cis-elimination による。しかし〔IV〕の酸による開裂はその反応条件から trans-elimination であると考えられ、また  $\beta$ -配位の水酸基をもつ (II) がえられていることから (E) および (F) の構造は否定される。(G) の構造においては開裂によって生じるアルコールは  $\beta$ -配位であり、しかもその脱離は trans-elimination にしたがって起こる。また脱離の方向は 6 と 10 の二方向に向うから (II) と (IX) と

が生成するはずである。これらは dendropanoxide についての実験結果と一致するので、著者は dendropanoxide の構造として、(G) の立体構造をもつ  $3\beta(a):5\beta(a)$ -epoxy- $5\beta(a)$  alnusane (x) ( $3\beta(a):5\beta(a)$ -epoxy- $5\beta(a)$  glutinane) を与えた。



### 論文審査の結果の要旨

著者はウコギ科 Araliaceae の植物カクレミノ *Dendropanax trifidus* MAKINO の葉の成分を研究し、新たに 5 環トリテルペノイド : friedelin, epifriedelinol および新たに命名した dendropanoxide の 3 種を発見し、既知の 2 種の確認とともに新発見の dendropanoxide の構造ならびに立体配位を研究決定した。

(1) 3 者の抽出ならびに単離について記す。まず乾燥葉のベンゼンエキスをエタノールで熱時可溶部と不溶部に分ける。その可溶部から冷時析出する蠟分を除き、活性炭でくり返し脱色し、エタノールを完全に留去し、冷時石油エーテルで可溶部と不溶部に分ける。

1) 石油エーテル不溶部をベンゼンでアルミナカラムを通して得た結晶から friedelin は oxime,  $4^2$ -enol-benzoate として、epifriedelinol は acetate, benzoate として確認した。

2) 石油エーテル可溶部をエタノールで再結晶をくり返し、また母液を石油ベンジンでアルミナカラムを通して長針状結晶を得た。この物質は新しいテルペノイドなので dendropanoxide と命名したのであるが、(2)その諸性質、(3)水酸化アルミニウム、リチウムおよび金属リチウムを用いる還元、(4)酸による開裂等から、dendropanoxide はその骨格は alnusane 系 (glutinane系) のものであり、そのエーテル結合の一端は 3 位にあり、alnusenone (glutinone) と同じ conformation を持つものである。(5)あえん末と酢酸による反応等により、エーテル結合の一端は 5 位にあると推定した。(6)その立体構造としては 5 とおりが考えられるが、酸による開裂の反応条件等によりその 1 を推定した。

本物質は天然トリテルペノイドとしてははじめて発見され、その立体構造の決定されたものである。

本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。